

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040687

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C04B 38/00
B01D 39/20
B28B 3/26
C04B 35/195
F01N 3/02

(21)Application number : 2001-187245

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.06.2001

(72)Inventor : KUMAZAWA KAZUHIKO
NOGUCHI YASUSHI
NISHI HIDEAKI
SUENOBU HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000199801
2001157114Priority date : 30.06.2000
25.05.2001

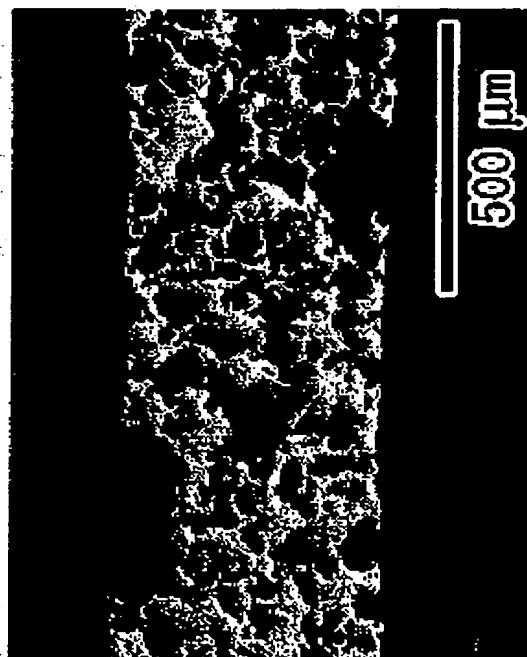
Priority country : JP

JP

(54) HONEYCOMB STRUCTURED CERAMIC COMPACT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structured ceramic compact capable of attaining low pressure loss and high capturing efficiency, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: The chemical composition of this honeycomb structured ceramic compact is composed of 42-56 wt.% SiO₂, 30-45 wt.% Al₂O₃, and 12-16 wt.% MgO, the main ingredient of crystal phase of which is cordierite. The porosity is 55-65%, mean fine pore diameter is 15-30 μ m, and total area of the fine pores exposing on a partition which is constituting the honeycomb ceramic structured, to total area of partition surface is \geq 35%. The honeycomb structured compact is manufactured by kneading the cordierite material with 15-25 wt.% graphite as a void forming agent and 5-15 wt.% synthetic resin, forming into honeycomb shape, then drying and firing.

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Chemical composition is SiO₂. 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O₃ 30 - 45 % of the weight, MgO The honeycomb ceramic structure to which the gross area of the pore exposed to the septum front face which it is the honeycomb ceramic structure to which it consists of 12 - 16 % of the weight, and a crystal phase uses cordierite as a principal component, and porosity is 55 - 65%, and an average pore diameter is 15-30 micrometers, and constitutes this honeycomb ceramic structure be characterized by being 35% or more of a gross area on this front face of a septum.

[Claim 2] The honeycomb ceramic structure according to claim 1 whose gross area of the pore exposed to the septum front face is 40% or more of a gross area on this front face of a septum.

[Claim 3] The honeycomb ceramic structure according to claim 1 or 2 whose average pore diameter is 15-25 micrometers.

[Claim 4] The honeycomb ceramic structure given in any 1 term of claims 1-3 whose septum thickness is 300 micrometers or less.

[Claim 5] The honeycomb ceramic structure given in any 1 term of claims 1-4 1.5-6 micrometers of whose permeability coefficients are 2.

[Claim 6] The honeycomb ceramic structure given in any 1 term of claims 1-5 whose coefficients of thermal expansion between 40-800 degrees C are less than [$0.5 \times 10^{-6} / \text{degree C}$].

[Claim 7] The honeycomb ceramic structure given in any 1 term of claims 1-6 used as a diesel particulate filter.

[Claim 8] After adding five to 15% of the weight, kneading synthetic resin and fabricating graphite in the shape of a honeycomb subsequently to 15 to 25% of the weight as an ostomy agent in a cordierite-ized raw material, by drying and calcinating Chemical composition is SiO₂. 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O₃ 30 - 45 % of the weight, MgO Consist of 12 - 16 % of the weight, and a crystal phase uses cordierite as a principal component. The gross area of the pore exposed to the septum front face which porosity is 55 - 65%, and an average pore diameter is 15-30 micrometers, and constitutes this honeycomb ceramic structure The manufacture approach of the honeycomb ceramic structure characterized by manufacturing the honeycomb ceramic structure which is 35% or more of a gross area on this front face of a septum.

[Claim 9] The manufacture approach of the honeycomb ceramic structure according to claim 8 that synthetic resin is any one of polyethylene terephthalate (PET), a polymethyl methacrylate (PMMA), bridge formation polystyrene, and the phenol resin, or such combination.

[Claim 10] The manufacture approach of the honeycomb ceramic structure according to claim 8 or 9 that the mean particle diameter of the talc raw material in a cordierite-ized raw material is [the mean particle diameter of a silica raw material] 60 micrometers or less in 50 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] High collection efficiency is acquired for example, by low voltage force loss, and this invention relates to the honeycomb ceramic structure which can be suitably used as a diesel particulate filter (DPF), and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the diesel particulate filter (DPF) which carries out uptake of the particulate discharged by the Diesel engine is capturing the spotlight, and DPF from which high collection efficiency is acquired by low voltage force loss is demanded. As DPF, the honeycomb structure object made from cordierite is used from the former, and amelioration of the porosity of a honeycomb structure object, pore distribution, etc. has been performed from the former in order to acquire high collection efficiency by the above low voltage force loss.

[0003] The honeycomb structure object which specified the pore distribution in a septum front face in JP,9-77573,A while enlarging porosity and an average pore diameter is indicated, and while making septum thickness thin below predetermined, the honeycomb structure object which enlarged porosity is indicated by JP,11-333293,A.

[0004] Moreover, manufacturing the honeycomb structure object of high porosity by using the thing of coarse grain as both particles of a talc component and a silica component among cordierite-ized raw materials more than predetermined is indicated, and while enlarging porosity, the honeycomb structure object which specified pore distribution and surface roughness is indicated by the patent No. 2726616 official report at JP,7-38930,B.

[0005] In the above-mentioned conventional technique, although the cordierite-ized raw material was made into the big and rough particle or adding graphite, wood flour, a foaming agent, etc. as an ostomy agent was performed in order to gather porosity, sufficient effectiveness was not able to be acquired.

[0006] That is, when a cordierite-ized raw material was used as coarse grain, it was difficult for a cordierite-ized reaction not to fully advance but to attain low-fever expansion. Moreover, since it became difficult to carry out uniform desiccation and 800-1000-degree C firing time was further lengthened in the baking process by dielectric drying or microwave desiccation when graphite was used as an ostomy agent, the dielectric constant of the Plastic solid which added graphite fell and the addition increased, there were problems, like there is the need of controlling rapid combustion of graphite.

[0007] Moreover, while addition of a lot of water was needed and the effectiveness of a desiccation process worsened in order to make a plastic matter into a predetermined degree of hardness in a kneading process when starch and wood flour were used as an ostomy agent, also in the baking process, starch and wood flour were difficult to burn rapidly among 200-400 degrees C, and to prevent a lifting and a baking crack for big generation of heat. Thus, in the conventional technique, it was very difficult to make porosity larger than predetermined.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, as a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned conventional technical problem, while gathering the porosity of a honeycomb structure object more than predetermined, this invention person A header and this invention are

reached [that exhaust gas actually contacts, and it becomes pressure loss very low when total of the pore area exposed to the septum front face is carried out to more than predetermined paying attention to the pore area which exists in the septum front face through which exhaust gas passes, and high collection efficiency can be attained, and].

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, chemical composition is SiO_2 . 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O_3 30 - 45 % of the weight, MgO It is the honeycomb ceramic structure to which it consists of 12 - 16 % of the weight, and a crystal phase uses cordierite as a principal component. Porosity is 55 - 65%, an average pole diameter is 15-30 micrometers, and the honeycomb ceramic structure to which the gross area of the pore exposed to the septum front face which constitutes the honeycomb ceramic structure is characterized by being 35% or more of a gross area on the front face of a septum is offered.

[0010] In the honeycomb ceramic structure of this invention, it is desirable that the gross area of the pore exposed to the septum front face is 40% or more of a gross area on the front face of a septum, and an average pole diameter is 15-25 micrometers. Furthermore, it is desirable that septum thickness is 300 micrometers or less. Moreover, it is desirable that 1.5-6 micrometers of permeability coefficients are 2. Moreover, as for the honeycomb ceramic structure of this invention, it is desirable for the coefficient of thermal expansion between 40-800 degrees C to be less than [$0.5 \times 10^{-6}/\text{degree C}$].

[0011] The honeycomb ceramic structure of this invention can be preferably used as a diesel particulate filter (DPF) which carries out uptake of the particulate discharged by the Diesel engine.

[0012] After according to this invention adding five to 15% of the weight, kneading synthetic resin and fabricating graphite in the shape of a honeycomb subsequently to 15 to 25% of the weight as an ostomy agent in a cordierite-ized raw material, moreover, by drying and calcinating Chemical composition is SiO_2 . 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O_3 30 - 45 % of the weight, MgO Consist of 12 - 16 % of the weight, and a crystal phase uses cordierite as a principal component. The gross area of the pore exposed to the septum front face which porosity is 55 - 65%, and an average pole diameter is 15-30 micrometers, and constitutes this honeycomb ceramic structure The manufacture approach of the honeycomb ceramic structure characterized by manufacturing the honeycomb ceramic structure which is 35% or more of a gross area on this front face of a septum is offered.

[0013] In the above, as synthetic resin, it is desirable that it is any one of polyethylene terephthalate (PET), a polymethyl methacrylate (PMMA), and the phenol resin or such combination, and the mean particle diameter of the talc raw material in a cordierite-ized raw material is 50 micrometers or less, and it is desirable that the mean particle diameter of a silica raw material is 60 micrometers or less.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. For the honeycomb ceramic structure of this invention, chemical composition is SiO_2 . 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O_3 30 - 45 % of the weight, MgO It consists of 12 - 16 % of the weight, and a crystal phase uses cordierite as a principal component, the porosity is 55 - 65%, and an average pole diameter is 15-30 micrometers, and the gross area of the pore exposed to the septum front face which constitutes the honeycomb ceramic structure is 35% or more of a gross area on the front face of a septum.

[0015] In the honeycomb ceramic structure of this invention, the range of the porosity is 55 - 65%. When porosity is less than 55%, the pressure loss of exhaust gas goes up, and preferably, on the other hand, if porosity exceeds 65%, the mechanical strength of a honeycomb structure object falls remarkably, and cannot bear real use.

[0016] Moreover, in this honeycomb ceramic structure, it is desirable that an average pole diameter is 15-30 micrometers, and it is 15-25 micrometers. Although pressure loss is low and it is good if it becomes [pressure loss] high and is not desirable although collection efficiency rises and an average pole diameter exceeds 30 micrometers when an average pole diameter is less than 15 micrometers, the probability for uptake of the particle in exhaust gas not to be carried out through an atmospheric-air hole becomes high. Especially, when the wall thickness of the septum of the honeycomb ceramic structure is 300 micrometers or less, decline in collection efficiency becomes remarkable. Moreover, although early pressure loss has a low average pole diameter when porosity is

less than 55% exceeding 30 micrometers, there is an inclination for pressure loss to go up rapidly as a time progresses. The particle in exhaust gas becomes easy to deposit this on the interior of a septum through an atmospheric-air hole, and it is presumed since possibility of burning and remaining inside a septum at the time of combustion playback becomes high. Furthermore, it burns, remains and deposits on a septum front face inside a septum similarly in the thing of the continuation playback type which supported the oxidation catalyst, and it is presumed that pressure loss is raised. As for this to an average pore diameter, it is more desirable that it is the range of 15-25 micrometers. [0017] Moreover, in this invention, the gross area of the pore exposed to the septum front face which constitutes the honeycomb ceramic structure is 35% or more of a gross area on the front face of a septum. Thus, by having made larger than predetermined the gross area of the pore exposed to the septum front face, to exhaust gas, it is very low pressure loss, and high collection efficiency can be attained. In addition, 40% or more of the gross area on the front face of a septum of the gross area of the pore exposed to the septum front face is desirable, and it is desirable that it is 60% or less. [0018] Moreover, in the honeycomb structure object of this invention, 1.5-6 micrometers of permeability coefficients can be set to 2. With the honeycomb structure object which makes a permeability coefficient this range, low pressure loss can attain high collection efficiency to exhaust gas. Here, in this specification, a permeability coefficient means the numeric value calculated based on a degree type.

[0019]

[Equation 1]

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^8$$

[0020] the inside of "type, and C -- in the sample path length (cm) and V, gas viscosity (dynes/cm²) and D show a sample diameter (cm), and, as for a permeability coefficient (micrometer²) and F, P shows [a gas flow rate (cm³/s) and T] gas pressure (PSI), respectively. Moreover, the numeric value shown in a formula is 13.839(PSI) = 1 (atm), and is 68947.6(dynes/cm²) = 1 (PSI). "

[0021] The coefficient of thermal expansion between 40-800 degrees C can make the honeycomb ceramic structure of this invention less than [0.5x10⁻⁶/degree C]. In having such a coefficient of thermal expansion, even if the extremely excellent thermal shock resistance is shown and a rapid temperature change occurs repeatedly, there is almost no possibility of damaging. Moreover, since collection efficiency is high, the wall thickness of a septum can apply the honeycomb ceramic structure of this invention to the honeycomb structure object of the thin wall of [having described above] 300 micrometers or less preferably.

[0022] Therefore, the honeycomb ceramic structure of this invention which has the above-mentioned configuration can be applied very preferably as a diesel particulate filter (DPF) which carries out uptake of the particulate discharged by the Diesel engine.

[0023] Next, the manufacture approach of the honeycomb ceramic structure concerning this invention is explained.

[0024] First, talc, a kaolin, a temporary-quenching kaolin, an alumina, an aluminum hydroxide, The chemical composition out of a silica is SiO₂. 42 - 56 % of the weight, 2O330 - 45 % of the weight of aluminum, MgO In the cordierite-ized raw material prepared by the predetermined rate so that it might go into 12 - 16% of the weight of the range Synthetic resin, such as 15 - 25 % of the weight. and PET and PMMA, and phenol resin, is added for graphite five to 15% of the weight as an ostomy agent, after specified quantity addition and water are added suitably, methyl cellulose and a surfactant are kneaded, and it considers as a plastic matter. Subsequently, after carrying out extrusion molding of this plastic matter to honeycomb structure after a vacuum deairing and drying by dielectric drying or microwave desiccation, and the hot-air-drying method, the honeycomb ceramic structure concerning this invention can be manufactured according to a series of processes of calcinating a maximum temperature among 1400-1435 degrees C.

[0025] Moreover, the alternate end-face closure in the honeycomb ceramic structure is carried out after desiccation or baking, and is performed by calcinating a honeycomb structure object again etc.

[0026] In the manufacture approach of this invention, while adding the graphite used for a cordierite-ized raw material as an ostomy agent 15 to 25% of the weight, calorific value at the time of

combustion is characterized by adding synthetic resin, such as comparatively small PET, PMMA, or phenol resin, five to 15% of the weight, and ** of it which mass-produces cheaply a cordierite honeycomb structure object with 55% or more of porosity became possible by this.

[0027] When the addition of the graphite to a cordierite-ized raw material exceeded 25 % of the weight, while it became difficult to carry out uniform desiccation by dielectric drying and microwave desiccation, at the baking process, firing time which is 800-1000 degrees C at which graphite burns needed to be lengthened, and rapid combustion of graphite needed to be controlled. When the programming rate of the combustion zone of this graphite is too quick, graphite burns rapidly, big temperature distribution arise and the danger that a crack will occur is in the honeycomb structure. Moreover, when graphite burned and remains, it has a bad influence on the cordierite-ized reaction 1200 degrees C or more in an elevated temperature, and there is a danger that thermal expansion will become high. For this reason, the need has that it is 25 or less % of the weight, and the addition of graphite is 20 or less % of the weight more preferably, when industrial mass production is considered. If an example is taken in ostomy nature and calorific value, 15 % of the weight or more is required for the amount of minimums of addition of graphite.

[0028] In this invention, it becomes possible by carrying out specified quantity addition of the synthetic resin with the comparatively small calorific value at the time of combustion to manufacture the honeycomb structure object of the big porosity of 55% or more at this graphite.

[0029] Moreover, in order to enlarge the gross area of the pore exposed to the honeycomb structure object septum front face like the honeycomb ceramic structure of this invention, while enlarging porosity, it is necessary to control the pore formed in process of [silica / talc and] a cordierite-ized reaction. Although an average pore diameter can be enlarged when a talc raw material and a silica raw material are used as coarse grain, the formed pore does not necessarily appear in a septum front face, but remains for forming big and rough pore in the interior of a septum. This is because big and rough particles tend to gather centering on a septum at the time of extrusion molding.

[0030] Then, in this invention, the rate to the gross area on the front face of a septum of the gross area of the pore which became possible [forming pore in a septum front face effectively], consequently was exposed to the septum front face of a honeycomb structure object can be enlarged to 35% or more by controlling the mean particle diameter of 50 micrometers or less and a silica raw material for the mean particle diameter of a talc raw material important for pore formation to 60 micrometers or less. In addition, the mean particle diameter of the range of 20-50 micrometers and a silica raw material has [the mean particle diameter of a talc raw material] the more desirable range of 20-60 micrometers.

[0031]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

(Examples 1-11, examples 1-16 of a comparison) It prepared, respectively in proportion which shows the cordierite-ized raw material shown in Table 1, and an ostomy agent in Table 2, fatty-acid soap was respectively added for methyl cellulose and hydroxypropoxyl methyl cellulose 0.5% of the weight as a surfactant 2% of the weight, water was added suitably, and it considered as the plastic matter. Subsequently, using this plastic matter, as shown in Table 3, the cellular structure carried out extrusion molding of various kinds of honeycomb structure objects of wall thickness:300micrometer, number of cels:31 cel / cm² or wall thickness:430micrometer, and number of cels:16 cel / cm² by phi150mmx150mm (die length), and moisture was removed by dielectric drying and hot air drying. Then, it calcinated on the conditions of maximum-temperature holding-time 8 hours by 1415 degrees C of maximum temperatures, and after carrying out eye closure from a slurry-like cordierite-ized raw material so that it may become alternate by turns about an end face, it calcinated again at 1420 degrees C of maximum temperatures, and the evaluation sample of various kinds of honeycomb ceramic structures was created. The physical properties and evaluation result of the honeycomb ceramic structure which were obtained are shown in Table 3.

[0032]

[Table 1]

原料名		平均粒径 (μm)	化学分析(%)						
			lgLoss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO+Na ₂ O+K ₂ O
主原料	タルクA	25	5.5	62	0.15	1.75	0.005	31	0.15
	タルクB	45	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	タルクC	25	8.5	59.5	0.7	2.5	0.02	30.5	0.02
	タルクD	35	4.8	62.5	0.2	0.4	0.01	31.7	0.1
	タルクE	55	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	焼タルク	25	0	68.3	0.1	0.0	0.0	33.2	0.5
	カオリンA	9	14	45.5	39	0.2	0.7	0.01	0.09
	カオリンB	4	13.5	48	39	0.4	0.9	0.02	0.1
	カオリンC	5	14	45.5	39	0.3	0.7	0.01	0.1
	アルミナ	8	0.05	0.02	99.5	0.02	0	0	0.2
	水アルA	1	34	0	65.5	0	0	0	0.35
	水アルB	2	34	0.05	65.5	0	0	0	0.3
	シリカA	20	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	シリカB	110	0.1	99.7	0.1	0	0	0	0.01
造孔剤	シリカC	40	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
	シリカD	50	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	熔融シリカ	42	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
	クラファイト	40	99.5			0.2			
	PET	60	99.9						
	PMMA	60	99.9						
	フェノール樹脂	60	99.8						
	コーンスターチ	60	99.8						
	クルミ粉	150	99.8						

[0033]

[Table 2]

バッチNo.	コーゼライト化原料割合 (wt%)										原料平均粒径(μm)
	タルク	焼タルク	カオリン	焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	熔融シリカ	造孔剤(wt%)	タルク原料	
1	B: 28	10	B: 14	10	11.5	A: 16.5	C: 10	0	クワ774t:20	43	40
2	AB(1:1) 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワ774t:20	35	20
3	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワ774t:20	25	20
4	AB(1:1) 41	0	C: 16	0	15	B: 16	D: 12	0	クワ774t:20	35	50
5	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	B:D(5:7) 12	0	クワ774t:20	25	75
6-1	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t:30	25	42
6-2	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t:20+ゴースターチ:10	25	42
6-3	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t:20+クルミ粉:10	25	42
6	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t:15+PET:15	25	42
7	C: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワ774t:15+PET:15	25	57
8	B: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t:15+PET:15	50	60
9	A: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワ774t:15+PET:15	25	57
10	D: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t:15+PET:15	35	60
11	BC(1:1) 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t:15+PET:15	38	60
12	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20+PET:10	25	20
13	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20+PMMA:10	25	20
14	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20+フェーブルジン:10	25	20
15	C: 40	0	B: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t:20+PET:10	25	42
16	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20+PET:10	25	20
17	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20+PET:10	55	20
18	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワ774t:20+PET:10	25	80
19	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワ774t:20+PET:10	55	80
20	A: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t:20	25	20
21	A: 40	0	B: 20	0	14	A: 16	A: 10	0	クワ774t:20	25	20

[0034]

[Table 3]

	NO.	素地	壁厚(μm)	セル数(セル/ cm^2)	CTE	平均細孔径(μm)	気孔率(%)	面積収率(%)	初期圧損(mmHg)	捕集効率(%)	パーミアビリティ(μm^2)
比較例	1	ハッチ1	300	31	0.9	25	52	25	80	80	4.1
	2	ハッチ2	300	31	0.5	30	50	23	85	85	5.3
	3	ハッチ3	300	31	0.3	16	54	30	85	85	1.4
	4	ハッチ4	300	31	0.8	30	55	32	80	90	6.1
	5	ハッチ5	300	31	0.4	35	50	20	70	80	7.6
実施例	6	ハッチ6-1	300	31							
	7	ハッチ6-2	300	31							
	8	ハッチ6-3	300	31							
	1	ハッチ6	300	31	0.4	25	63	45	65	95	4.8
	2	ハッチ7	300	31	0.4	28	60	41	60	95	6.0
	3	ハッチ8	300	31	0.5	23	62	43	55	90	4.1
	4	ハッチ9	300	31	0.3	28	60	43	65	95	5.9
	5	ハッチ10	300	31	0.3	23	62	43	80	95	4.0
	6	ハッチ11	300	31	0.4	26	62	42	65	90	5.3
	7	ハッチ12	300	31	0.3	17	55	35	75	95	1.9
	8	ハッチ13	300	31	0.5	15	58	36	70	85	1.5
	9	ハッチ14	300	31	0.3	17	57	39	70	95	2.1
	10	ハッチ15	300	31	0.3	20	60	40	65	90	3.0
	11	ハッチ16	300	31	0.3	20	58	38	65	90	2.9
	9	ハッチ17	300	31	0.6	32	56	34	60	85	7.0
	10	ハッチ18	300	31	0.7	35	55	33	60	80	8.3
比較例	11	ハッチ19	300	31	0.9	38	53	29	50	70	9.6
	12	ハッチ20	300	31	0.3	14	54	26	85	85	1.3
	13	ハッチ21	300	31	0.2	10	53	22	85	85	1.0
	14	ハッチ12	430	16	0.3	17	55	35	95	98	2.0
	15	ハッチ13	430	16	0.4	15	56	36	90	98	1.6
	16	ハッチ15	430	16	0.3	20	60	40	85	95	2.9

焼成工程でクラック発生し測定不能

[0035] Here, the rate (rate of area) to the gross area on the front face of a septum of the gross area of the pore exposed to the average pole diameter of the honeycomb ceramic structure, porosity, and a septum front face, a permeability coefficient, the coefficient of thermal expansion (CTE) for 40-800 degrees C, pressure loss, and collection efficiency were measured as follows.

[0036] An average pole diameter and porosity are called for from the pore distribution measured by the method of mercury penetration. Porosity was calculated from the total pore volume.

[0037] The rate of area: It asked for the rate of area of the pore exposed to the septum front face in

analyzing the photograph on the front face of a septum obtained by SEM observation using an image-analysis processor.

CTE: It was measured by the differential type measuring method by making a quartz into a standard sample.

[0038] Permeability coefficient: What processed some septa from each honeycomb ceramic structure so that drawing and irregularity might be lost is made into a sample, and after putting this sample from the upper and lower sides with a phi20mm sample electrode holder so that there may be no gas leakage, gas was made to flow into a sample with specific gas pressure. Under the present circumstances, based on the formula shown below, the permeability coefficient was searched for about the gas which passed the sample.

[0039]

[Equation 2]

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^8$$

[0040] the inside of "type, and C -- in the sample path length (cm) and V, gas viscosity (dynes-s/cm²) and D show a sample diameter (cm), and, as for a permeability coefficient (micrometer²) and F, P shows [a gas flow rate (cm³/s) and T] gas pressure (PSI), respectively. Moreover, the numeric value shown in a formula is 13.839(PSI) = 1 (atm), and is 68947.6(dynes/cm²) = 1 (PSI). "

[0041] Pressure loss: The soot was generated with the gas oil gas burner, and it asked from aging of the differential pressure before and behind DPF, depositing on DPF the combustion gas which equips the downstream with DPF and contains 2.4Nm³/min of quantities of gas flow, and a soot with a temperature of about 150 degrees C, and making a soot deposit on a sink and DPF.

[0042] Collection efficiency: The soot was generated with the gas oil gas burner, the downstream was equipped with DPF, and the collection effectiveness of DPF was searched for from the ratio of the soot weight in the gas which shunted the combustion gas containing 2.4Nm³/min of quantities of gas flow, and a soot with a temperature of about 150 degrees C toward DPF at the rate of a constant ratio from a sink, the upstream of DPF, and each downstream.

[0043] (Consideration) Drawing 1 shows the SEM photograph of the rib cross section of the honeycomb ceramic structure of an example 1, and drawing 2 shows the SEM photograph on the front face of a septum of the honeycomb ceramic structure of an example 1 (film surface). Moreover, drawing 3 shows the SEM photograph of the rib cross section of the honeycomb ceramic structure of the example 5 of a comparison, and drawing 4 shows the SEM photograph on the front face of a septum of the honeycomb ceramic structure of the example 5 of a comparison (film surface). In drawing 2 and two photographs of drawing 4, that which appears in white (it appears yellow with the drawing substitution photograph) is the pore (surface pore) exposed to the septum front face. If the rate of area of surface pore is high, it will lead to the fall of initial pressure loss.

[0044] Drawing 3 and drawing 4 express the microstructure of the honeycomb structure object which is the example 5 of a comparison. The photograph of drawing 3 and drawing 4 shows that very big pores have gathered near the core of a rib with the coarse silica raw material of 75 micrometers of mean diameters in the rib cross section of the example 5 of a comparison. Although it is known that big pore will be formed by using a coarse talc raw material and a silica raw material, a raw material coarse in the case of extrusion molding of a honeycomb does not generate near the core of a rib, and an assembly, consequently big pore generate only near the core of a rib. In the photograph of the film surface of the example 5 of a comparison, the gross area of the pore exposed to the septum front face was only 20%. Although the example 5 of a comparison did not have so high pressure loss, collection efficiency was as bad as 80% under the effect of big pore.

[0045] In the example 1 shown in drawing 1 and drawing 2, in order to raise porosity, PET which is synthetic resin is used as an ostomy agent with graphite. Consequently, porosity became high with 63%. Moreover, when synthetic resin was used, while the porosity of a honeycomb structure object increased, the effectiveness that surface pore increased was checked so that the situation of the upper limit side of the rib cross section of drawing 1 and a lower limit side might show. When image analysis of the photograph of drawing 2 was performed, as shown in Table 3, the rate of area of the surface pore of an example 1 was as high as 45%, consequently 4.8 micrometers of permeability

coefficients were 2, it is stopped on 65mmHg(s) and very low level, and initial-pressure loss was the thing of level also with as high collection efficiency as 95%.

[0046] Although starch etc. had been conventionally used as an ostomy agent of a graphite alternative, when it was used abundantly, there was a problem which "cut" generates at a desiccation process or a baking process. Drawing 5 is a graph which shows the weight percentage reduction (TG) of the ground (example 7: batch 12) and the relation of calorific value (DTA) containing the ground (the example 7 of a comparison: batch 6-2), 10 % of the weight (PET) of synthetic resin, and 20 % of the weight of graphite which contained 10 % of the weight (corn starch) of starches, and 20 % of the weight of graphite as an ostomy agent.

[0047] From drawing 5, if starch is used as an ostomy agent, in order that starch may pyrolyze near 300 degrees C - 350 degree C, it will generate heat rapidly (see the dotted line of DTA), and a piece will be generated at a baking process with the thermal stress. However, when PET, PMMA, phenol resin, bridge formation polystyrene, etc. were used as an ostomy agent, the calorific value in the temperature region was stopped low (see the DTA continuous line), and it became clear that there was an advantage that whose a piece is generated in a baking process decreases extremely.

[0048] Drawing 6 is a graph which shows the relation between soot (soot) attachment time amount and pressure loss. The continuous line of drawing 6 is a result about the honeycomb structure object of an example 1, and the broken line of drawing 4 is a result about the honeycomb structure object of the example 5 of a comparison.

[0049] Gas temperature generated with the gas-oil gas burner as soot attachment conditions: It was made to flow into DPF which consists of a honeycomb structure object of an example 1 and the example 5 of a comparison as quantity-of-gas-flow:2.4Nm³/min using about 150-degree C thing.

[0050] Even if porosity goes through predetermined time with the honeycomb structure object of an example 1 with the as large rate of area at 63% as 45%, the rise of the pressure loss does not have it, so that the result of drawing 6 may show, but on the other hand, when porosity uses the honeycomb structure object of the example 5 of a comparison with the as small rate of area as 20% at 50%, it turns out that the rise of the pressure loss is large with time amount progress. [large]

[0051]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, low pressure loss, the honeycomb ceramic structure which can attain high collection efficiency, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The SEM photograph of the rib cross section of the honeycomb ceramic structure of an example 1 is shown.

[Drawing 2] The SEM photograph on the front face of a septum of the honeycomb ceramic structure of an example 1 (film surface) is shown.

[Drawing 3] The SEM photograph of the rib cross section of the honeycomb ceramic structure of the example 5 of a comparison is shown.

[Drawing 4] The SEM photograph on the front face of a septum of the honeycomb ceramic structure of the example 5 of a comparison (film surface) is shown.

[Drawing 5] It is the graph which shows the weight percentage reduction (TG) of the example 7 of a comparison, and an example 7, and the relation of calorific value (DTA).

[Drawing 6] It is the graph which shows the relation between soot attachment time amount and pressure loss.

[Translation done.]

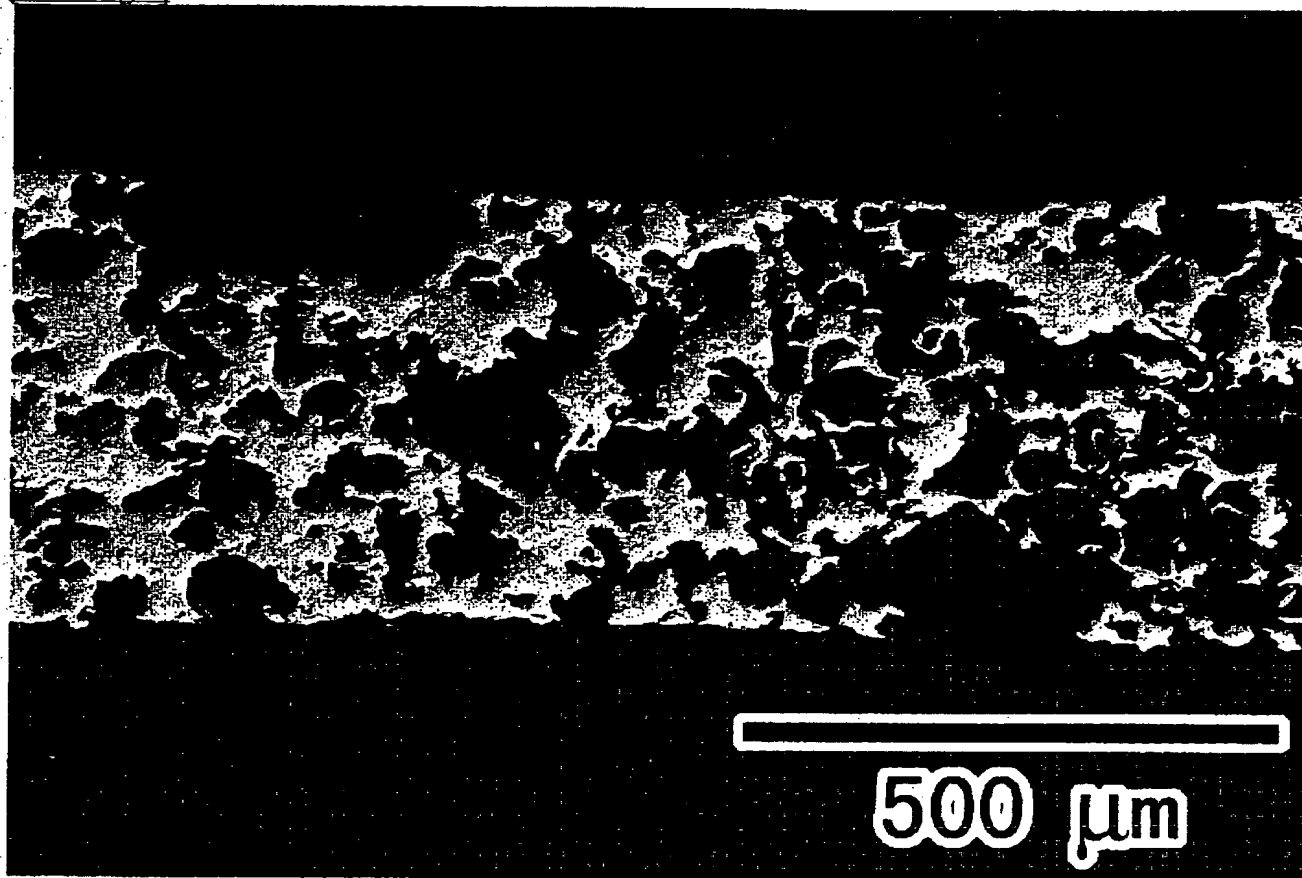
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

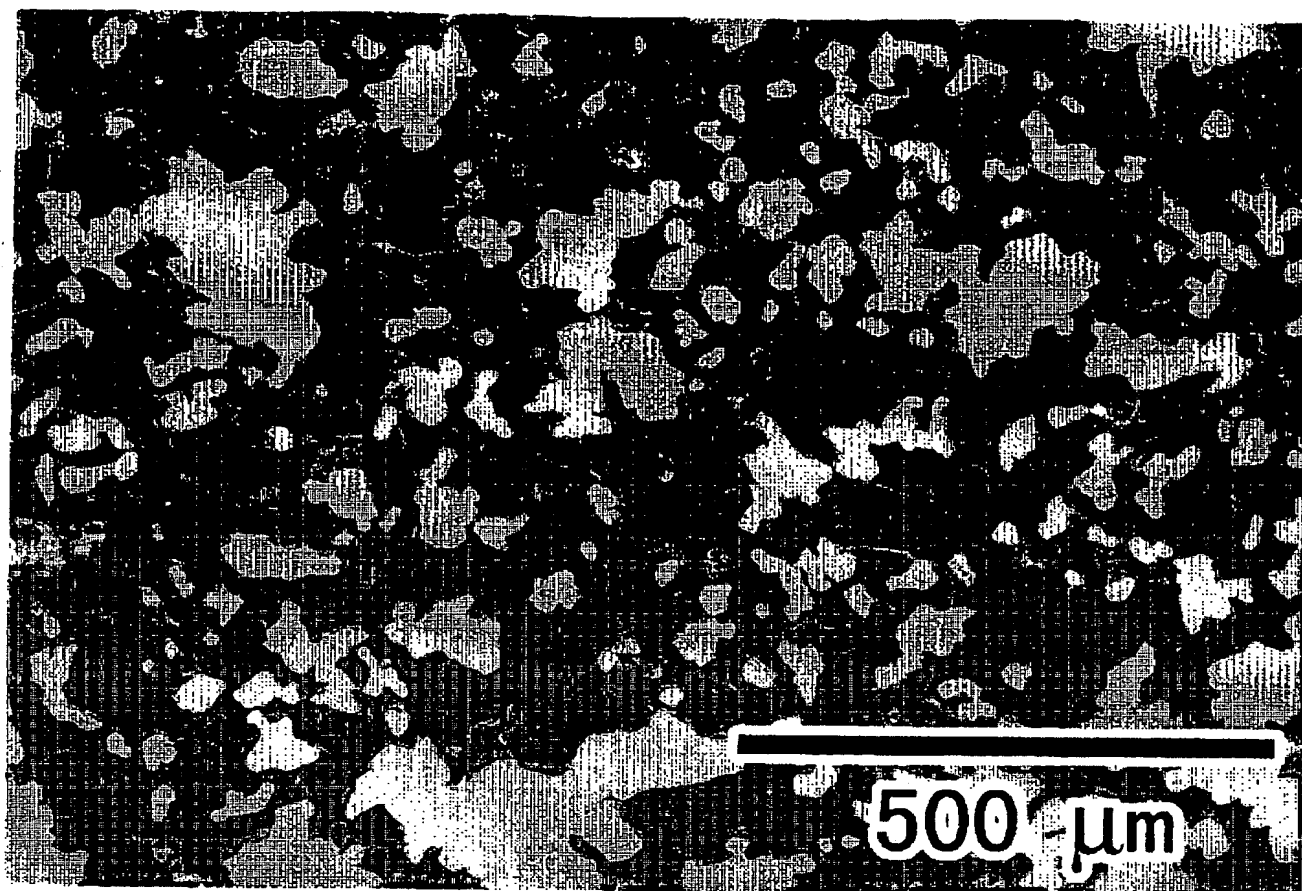
DRAWINGS

[Drawing 1]



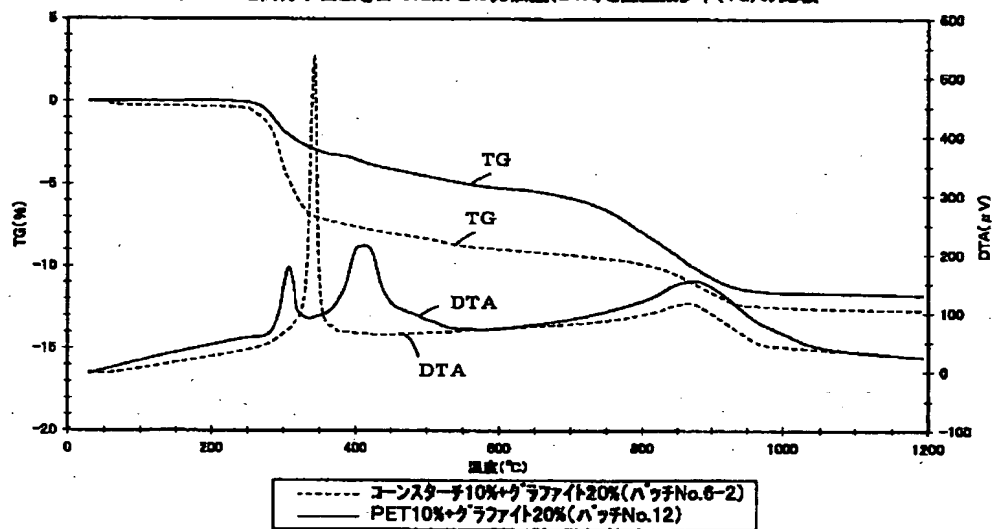
[Drawing 2]

BEST AVAILABLE COPY



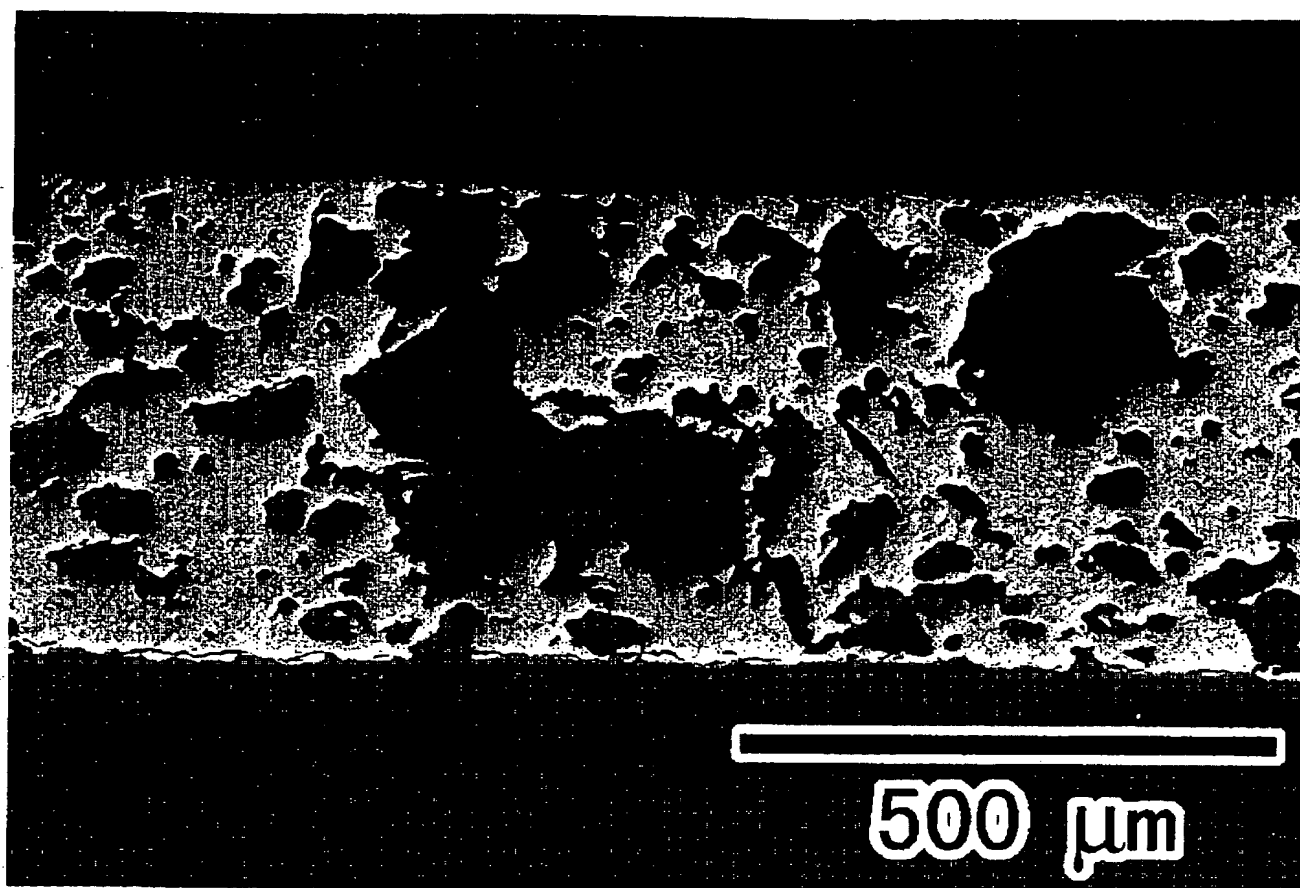
[Drawing 5]

ゼンパンと高分子樹脂を含んだ素地の発熱量(DTA)と重量減少率(TG)の比較

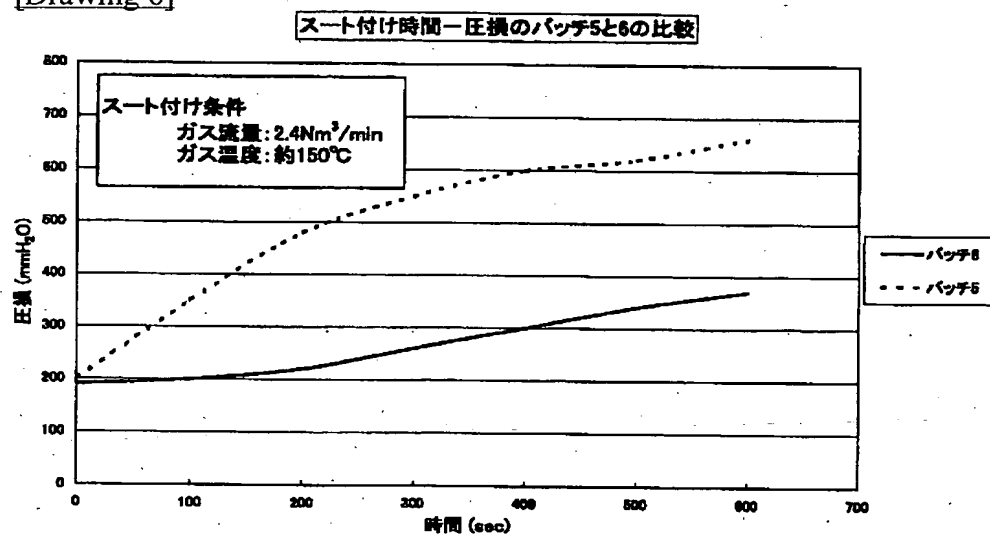


[Drawing 3]

DESIGN AVAILABLE COPY

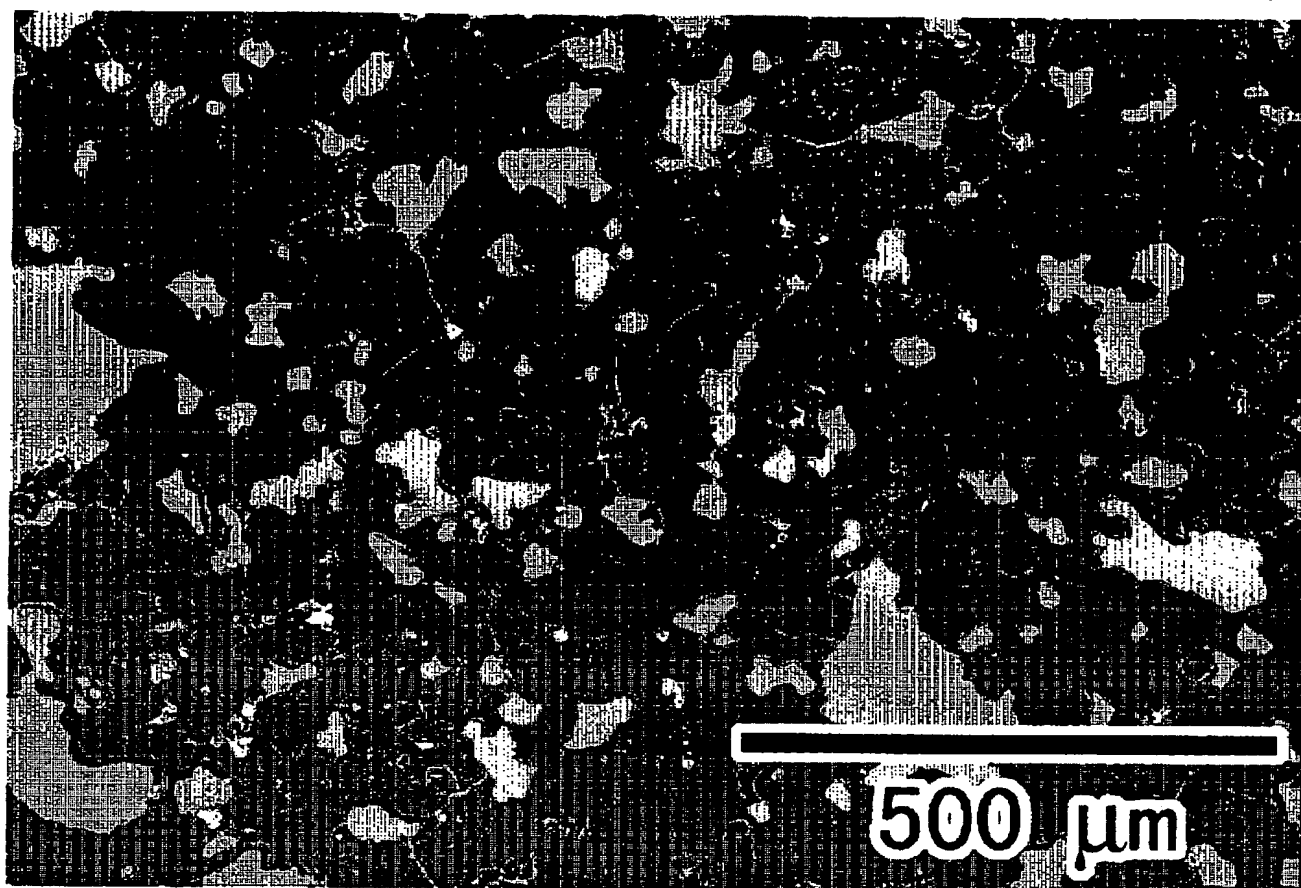


[Drawing 6]



[Drawing 4]

BEST AVAILABLE COPY



[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40687
(P2003-40687A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
B 2 8 B 3/26		B 2 8 B 3/26	A 4 G 0 1 9
C 0 4 B 35/195		F 0 1 N 3/02	3 0 1 D 4 G 0 3 0
F 0 1 N 3/02	3 0 1	C 0 4 B 35/16	A 4 G 0 5 4
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-187245(P2001-187245)

(22) 出願日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(31) 優先権主張番号 特願2000-199801(P2000-199801)

(32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-157114(P2001-157114)

(32) 優先日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 熊澤 和彦

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 野口 康

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

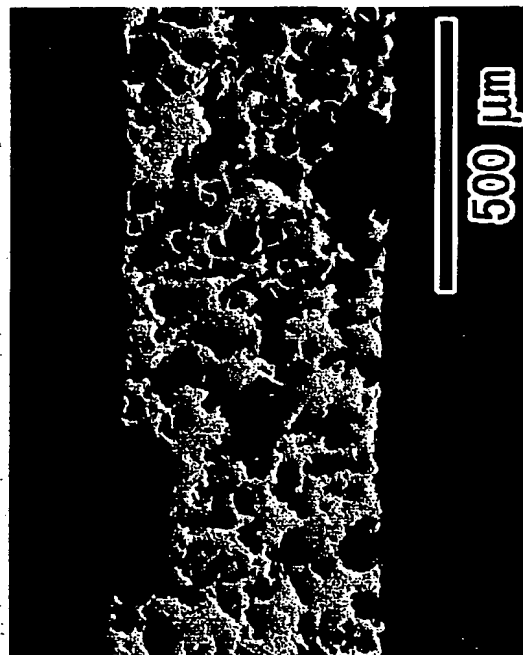
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカムセラミックス構造体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い圧力損失と高い捕集効率を達成することができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 化学組成が、 SiO_2 42~56重量%、 Al_2O_3 30~45重量%、 MgO 12~16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体である。気孔率が、55~65%で、平均細孔径が、15~30 μm であり、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15~25重量%、合成樹脂を5~15重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、上記ハニカムセラミックス構造体を製造する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体であって、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、
該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であることを特徴とするハニカムセラミックス構造体。

【請求項2】 隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の40%以上である請求項1に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項3】 平均細孔径が、15～25 μm である請求項1又は2に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項4】 隔壁厚さが、300 μm 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項5】 パーミアビリティが、1.5～6 μm^2 である請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項6】 40～800℃の間における熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項7】 ディーゼルパティキュレートフィルターとして用いられる請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカムセラミックス構造体。

【請求項8】 コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、合成樹脂を5～15重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり、結晶相が、コーゼライトを主成分とし、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であるハニカムセラミックス構造体を製造することを特徴とするハニカムセラミックス構造体の製造方法。

【請求項9】 合成樹脂が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、架橋ポリスチレン、及びフェノール樹脂のいずれか一つ、あるいはこれらの組み合わせである請求項8に記載のハニカムセラミックス構造体の製造方法。

【請求項10】 コーゼライト化原料中のタルク原料の平均粒子径が50 μm 以下で、シリカ原料の平均粒子径が60 μm 以下である請求項8又は9に記載のハニカムセラミックス構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、低圧力損失で高い捕集効率を得られ、ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)として好適に用いることができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)が注目を浴びており、低圧力損失で高い捕集効率を得られるDPFが要請されている。DPFとしては、従来からコーゼライト製のハニカム構造体が用いられており、上記のような低圧力損失で高い捕集効率を得るべく、従来から、ハニカム構造体の気孔率、細孔分布等の改良が行われてきた。

【0003】 特開平9-77573号公報には、気孔率及び平均細孔径を大きくするとともに、隔壁表面における細孔分布を規定したハニカム構造体が記載され、特開平11-333293号公報には、隔壁厚さを所定以下に薄くするとともに気孔率を大きくしたハニカム構造体が記載されている。

【0004】 また、特公平7-38930号公報には、コーゼライト化原料のうちタルク成分とシリカ成分の両粒子として所定以上に粗粒のものを使用することにより、高気孔率のハニカム構造体を製造することが記載され、特許第2726616号公報には、気孔率を大きくするとともに、細孔分布及び表面粗さを規定したハニカム構造体が記載されている。

【0005】 上記従来技術においては、気孔率を上げるために、コーゼライト化原料を粗大粒子としたり、造孔剤としてグラファイトや木粉、発泡剤等を添加することが行われているが、十分な効果を得ることができなかった。

【0006】 すなわち、コーゼライト化原料を粗粒とした場合には、コーゼライト化反応が十分に進行せず低熱膨張を達成することが困難であった。また、造孔剤としてグラファイトを使用する場合には、グラファイトを添加した成形体の誘電率が低下し、その添加量が多くなると誘電乾燥やマイクロ波乾燥で均一な乾燥をすることが難しくなり、さらに焼成工程において800～1000℃の焼成時間を長くすることから、グラファイトの急激な燃焼を抑制する必要がある等の問題があった。

【0007】 また、スターチ類、木粉を造孔剤として使用する場合には、混練工程において坯土を所定の硬度にするために多量の水の添加が必要になり、乾燥工程の効率が悪くなるとともに、焼成工程においても、スターチ類及び木粉は200～400℃の間で急激に燃焼して大きな発熱を起こし、焼成クラックを防止することが困難であった。このように、従来技術においては、気孔率を所定以上に大きくすることは極めて困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は上記した従来の課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、ハニカム構造体の気孔率を所定以上に上げるとともに、実際に排ガスが接触し、排ガスが通過する隔壁表面に存在する細孔面積に着目し、隔壁表面に露出した細孔面積の総和を所定以上としたときに極めて低い圧力損失となり、かつ高い捕集効率を達成することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするハニカムセラミックス構造体であって、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上であることを特徴とするハニカムセラミックス構造体が提供される。

【0010】 本発明のハニカムセラミックス構造体においては、隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の40%以上であり、また、平均細孔径が15～25 μm であることが好ましい。さらに、隔壁厚さが300 μm 以下であることが好ましい。また、パーミアビリティが、1.5～6 μm^2 であることが好ましい。また、本発明のハニカムセラミックス構造体は、40～800 $^{\circ}\text{C}$ の間における熱膨張係数が、 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが望ましい。

【0011】 本発明のハニカムセラミックス構造体は、ディーゼル機関から排出されるバティキュレート捕集するディーゼルバティキュレートフィルタ（DPF）として好ましく用いることができる。

【0012】 また、本発明によれば、コーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、合成樹脂を5～15重量%添加して混練し、次いでハニカム状に成形した後、乾燥、焼成することにより、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とし、気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、該ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、該隔壁表面の総面積の35%以上であるハニカムセラミックス構造体を製造することを特徴とするハニカムセラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0013】 上記において、合成樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、及びフェノール樹脂のいずれか一つ、あるいはこれらの組み合わせであることが好ましく、また、コーゼライト化原料中のタルク原料の平均粒子径が50 μm 以下で、シリカ原料の平均粒子径が6

0 μm 以下であることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のハニカムセラミックス構造体は、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%よりなり結晶相がコーゼライトを主成分とするもので、その気孔率が55～65%、平均細孔径が15～30 μm であり、かつ、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。

【0015】 本発明のハニカムセラミックス構造体では、その気孔率の範囲は55～65%である。気孔率が55%未満の場合には、排ガスの圧力損失が上昇して好ましくなく、一方、気孔率が65%を超えるとハニカム構造体の機械的強度が著しく低下し、実使用に耐え得ることができない。

【0016】 また、このハニカムセラミックス構造体においては、平均細孔径が15～30 μm であり、15～25 μm であることが好ましい。平均細孔径が15 μm 未満の場合には、捕集効率は上昇するが圧力損失が高くなって好ましくなく、また、平均細孔径が30 μm を超えると、圧力損失は低くて良好であるが、大気孔を通じて排ガス中の微粒子が捕集されない確率が高くなる。特に、ハニカムセラミックス構造体の隔壁の壁厚が300 μm 以下の場合には、捕集効率の低下が顕著となる。また、平均細孔径が30 μm を超えて気孔率が55%未満の場合、初期の圧力損失は低いものの、使用時間が進むにつれ圧力損失が急激に上昇する傾向がある。これは、大気孔を通じ排ガス中の微粒子が隔壁内部に堆積しやすくなり、燃焼再生時に隔壁内部で燃え残る可能性が高くなるからと推定される。さらに、隔壁表面に酸化触媒を担持した連続再生タイプのもので、同様に隔壁内部に燃え残って堆積し圧力損失を上昇させると推定される。このことから、平均細孔径は15～25 μm の範囲であることがより好ましい。

【0017】 また、本発明においては、ハニカムセラミックス構造体を構成する隔壁表面に露出した細孔の総面積が、隔壁表面の総面積の35%以上である。このように、隔壁表面に露出した細孔の総面積を所定以上に大きくしたことにより、排ガスに対し極めて低い圧力損失で、かつ高い捕集効率を達成することができる。なお、隔壁表面に露出した細孔の総面積は、隔壁表面の総面積の40%以上が好ましく、60%以下であることが好ましい。

【0018】 また、本発明のハニカム構造体においては、パーミアビリティを、1.5～6 μm^2 とすることができる。パーミアビリティをこの範囲とするハニカム構造体では、排ガスに対し低い圧力損失で、高い捕集効率を達成することができる。ここで、本明細書にお

10

20

30

40

50

いてパーミアビリティーとは、次式に基づいて求められる数値を意味する。

【0019】

【数1】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^4$$

【0020】 「式中、Cは、パーミアビリティー（ μm^2 ）、Fは、ガス流速（ cm^3/s ）、Tは、試料厚み（cm）、Vは、ガス粘性（ $\text{dynes} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ）、Dは、試料直径（cm）、Pは、ガス圧力（PSI）をそれぞれ示す。また、式中に示す数値は、13.839（PSI）＝1（atm）であり、68947.6（ dynes/cm^2 ）＝1（PSI）である。」

【0021】 本発明のハニカムセラミックス構造体は、40～800℃の間における熱膨張係数が0.5×10⁻⁶/℃以下とすることができる。このような熱膨張係数を有する場合には、極めて優れた耐熱衝撃性を示し、急激な温度変化が繰り返し発生しても、破損するおそれが殆どない。また、本発明のハニカムセラミックス構造体は上記したように捕集効率が高いため、隔壁の壁厚が300μm以下という薄壁のハニカム構造体に好ましく適用することができる。

【0022】 したがって、上記の構成を有する本発明のハニカムセラミックス構造体は、ディーゼル機関から排出されるパティキュレート捕集するディーゼルパティキュレートフィルター（DPF）として極めて好ましく適用することができる。

【0023】 次に、本発明に係るハニカムセラミックス構造体の製造方法について説明する。

【0024】 まず、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成がSiO₂ 42～56重量%、Al₂O₃ 30～45重量%、MgO 12～16重量%の範囲に入るように所定の割合に調合されたコーゼライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、及びPET、PMMA、フェノール樹脂等の合成樹脂を5～15重量%添加し、メチルセルローズ類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坯土とする。次いで、この坯土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマイクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度を1400～1435℃の間で焼成するという一連の工程により、本発明に係るハニカムセラミックス構造体を製造することができる。

【0025】 また、ハニカムセラミックス構造体における千鳥状の端面封止は、乾燥後もしくは焼成後に実施し、再度ハニカム構造体を焼成すること等により行う。

【0026】 本発明の製造方法においては、コーゼライト化原料に、造孔剤として使用されるグラファイト

を15～25重量%添加するとともに、燃焼時の発熱量が比較的小さなPET、PMMA、又はフェノール樹脂等の合成樹脂を5～15重量%添加することとを特徴としており、このことにより、55%以上の気孔率を持つコーゼライトハニカム構造体を安価に大量生産することが可能となった。

【0027】 コーゼライト化原料に対するグラファイトの添加量が25重量%を超えると、誘電乾燥およびマイクロ波乾燥で均一な乾燥をすることが難しくなるとともに焼成工程ではグラファイトが燃焼する800～1000℃の焼成時間を長くしてグラファイトの急激な燃焼を抑制する必要があった。このグラファイトの燃焼域の昇温速度が速すぎる場合には、グラファイトが急激に燃焼しハニカム構造体中に大きな温度分布が生じ、クラックが発生する危険性がある。また、グラファイトが燃え残った場合、1200℃以上の高温でのコーゼライト化反応に悪影響を及ぼし、熱膨張が高くなる危険性もある。このため、グラファイトの添加量は工業的な量を考えた場合、25重量%以下であることが必要であり、より好ましくは20重量%以下である。グラファイトの添加の下限量は、造孔性及び発熱量を鑑みると15重量%以上が必要である。

【0028】 本発明では、このグラファイトに燃焼時の発熱量が比較的小さな合成樹脂を所定量添加することにより、55%以上という大きな気孔率のハニカム構造体を製造することが可能となったものである。

【0029】 また、本発明のハニカムセラミックス構造体のように、ハニカム構造体隔壁表面に露出した細孔の総面積を大きくするためには、気孔率を大きくするとともに、コーゼライト化反応の過程でタルク、シリカより形成される細孔を制御する必要がある。タルク原料、シリカ原料を粗粒にした場合、平均細孔径を大きくすることはできるが、形成された細孔が必ずしも隔壁表面に現れず、隔壁内部に粗大な細孔を形成するとどまる。これは、押出成形時に粗大粒子が隔壁中心に集まる傾向があるからである。

【0030】 そこで、本発明においては、細孔形成に重要なタルク原料の平均粒子径を50μm以下、及びシリカ原料の平均粒子径を60μm以下に制御することにより、効果的に隔壁表面に細孔を形成することが可能となり、その結果、ハニカム構造体の隔壁表面に露出した細孔の総面積の、隔壁表面の総面積に対する割合を35%以上に大きくすることができる。なお、タルク原料の平均粒子径は20～50μmの範囲、シリカ原料の平均粒子径は20～60μmの範囲がより好ましい。

【0031】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～11、比較例1～16）表1に示すコージ

ェライト化原料および造孔剤を表2に示す割合にそれぞれ調合し、メチルセルローズ及びヒドロキシプロポキシメチルセルローズを各々2重量%、界面活性剤として脂肪酸石鹸を0.5重量%添加し水を適宜添加して坯土とした。次いで、この坯土を用いて、表3に示すように、 $\phi 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ (長さ) でセル構造が壁厚: $300\mu\text{m}$ 、セル数: $31\text{セル}/\text{cm}^2$ もしくは壁厚: $430\mu\text{m}$ 、セル数: $16\text{セル}/\text{cm}^2$ の各種のハニカム構造体を押出成形し、誘電乾燥及び熱風乾燥で水*

*分を除去した。その後、最高温度 1415°C で最高温度保持時間 8 時間の条件で焼成し、端面を交互に千鳥状になるように、スラリー状のコーゼライト化原料で目封止した後、最高温度 1420°C で再度焼成し、各種のハニカムセラミックス構造体の評価サンプルを作成した。得られたハニカムセラミックス構造体の物性及び評価結果を表3に示す。

【0032】

【表1】

原料名	平均粒径 (μm)	化学分析(%)							
		lgLoss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO+Na ₂ O+K ₂ O	
主原料	タルクA	25	5.5	62	0.15	1.75	0.005	31	0.15
	タルクB	45	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	タルクC	25	6.5	59.5	0.7	2.5	0.02	30.5	0.02
	タルクD	35	4.8	62.5	0.2	0.4	0.01	31.7	0.1
	タルクE	55	5	63	0.1	0.02	0	31.5	0.5
	焼タルク	25	0	66.3	0.1	0.0	0.0	33.2	0.5
	カオリンA	9	14	45.5	39	0.2	0.7	0.01	0.09
	カオリンB	4	13.5	46	39	0.4	0.9	0.02	0.1
	カオリンC	5	14	45.5	39	0.3	0.7	0.01	0.1
	アルミナ	6	0.05	0.02	99.5	0.02	0	0	0.2
	水アルA	1	34	0	65.5	0	0	0	0.35
	水アルB	2	34	0.05	65.5	0	0	0	0.3
	シリカA	20	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	シリカB	110	0.1	99.7	0.1	0	0	0	0.01
	シリカG	40	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
造孔剤	シリカD	50	0.1	99.8	0.02	0.02	0	0	0.02
	熔融シリカ	42	0.1	99.8	0.1	0.02	0	0	0.01
	クラファイト	40	99.5			0.2			
	PET	60	99.9						
	PMMA	60	99.9						
	フェノール樹脂	60	99.8						
	エポキシ樹脂	60	99.8						
	クレミ粉	150	99.8						

【0033】

【表2】

バッチNo.	コーゼライト化原料調合割合 (wt%)										原料平均粒径(μm)	
	タルク	焼タルク	カオリン	焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	熔融シリカ	造孔剤(wt%)	タルク原料	シリカ原料	
1	B: 28	10	B: 14	10	11.5	A: 16.5	C: 10	0	クワ774t: 20	43	40	
2	AB(1:1) 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワ774t: 20	35	20	
3	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	A: 12	0	クワ774t: 20	25	20	
4	AB(1:1) 41	0	C: 18	0	15	B: 16	D: 12	0	クワ774t: 20	35	50	
5	A: 41	0	B: 16	0	15	B: 16	B:D(5:7) 12	0	クワ774t: 20	25	75	
6-1	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t: 30	25	42	
6-2	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t: 20+コンズスターチ: 10	25	42	
6-3	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t: 20+クルミ粉: 10	25	42	
6	A: 40	0	A: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t: 15+PET: 15	25	42	
7	C: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワ774t: 15+PET: 15	25	57	
8	B: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t: 15+PET: 15	50	60	
9	A: 39	0	B: 15	0	15	B: 17	B: 3	11	クワ774t: 15+PET: 15	25	57	
10	D: 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t: 15+PET: 15	35	60	
11	B:C(1:1) 39	0	B: 14	0	15	B: 17	B: 4	11	クワ774t: 15+PET: 15	38	60	
12	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20+PET: 10	25	20	
13	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20+PMMA: 10	25	20	
14	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20+エノールシラン: 10	25	20	
15	C: 40	0	B: 17	0	15	A: 16	0	12	クワ774t: 20+PET: 10	25	42	
16	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20+PET: 10	25	20	
17	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20+PET: 10	55	20	
18	C: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワ774t: 20+PET: 10	25	80	
19	E: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	B:D(1:1) 12	0	クワ774t: 20+PET: 10	55	80	
20	A: 41	0	B: 16	0	15	A: 16	A: 12	0	クワ774t: 20	25	20	
21	A: 40	0	B: 20	0	14	A: 16	A: 10	0	クワ774t: 20	25	20	

NO.	素地	壁厚(μm)	セル数(セル/ cm^2)	CTE	平均細孔径(μm)	気孔率(%)	面積率(%)	初期圧損(mmHg)	捕集効率(%)	パーミアビリティ(μm^2)
1	ハッチ1	300	31	0.9	25	52	25	80	90	4.1
2	ハッチ2	300	31	0.5	30	50	23	85	85	5.3
3	ハッチ3	300	31	0.3	16	54	30	85	95	1.4
4	ハッチ4	300	31	0.8	30	55	32	80	90	6.1
5	ハッチ5	300	31	0.4	35	50	20	70	80	7.8
6	ハッチ6-1	300	31							
7	ハッチ6-2	300	31							
8	ハッチ6-3	300	31							
1	ハッチ6	300	31	0.4	25	63	45	65	95	4.8
2	ハッチ7	300	31	0.4	28	60	41	60	95	6.0
3	ハッチ8	300	31	0.5	23	62	43	55	90	4.1
4	ハッチ9	300	31	0.3	28	60	43	85	95	5.9
5	ハッチ10	300	31	0.3	23	62	43	60	95	4.0
6	ハッチ11	300	31	0.4	28	62	42	65	90	5.3
7	ハッチ12	300	31	0.3	17	55	35	75	95	1.9
8	ハッチ13	300	31	0.5	15	56	36	70	95	1.5
9	ハッチ14	300	31	0.3	17	57	39	70	95	2.1
10	ハッチ15	300	31	0.3	20	60	40	85	90	3.0
11	ハッチ16	300	31	0.3	20	58	38	85	90	2.9
9	ハッチ17	300	31	0.6	32	56	34	60	85	7.0
10	ハッチ18	300	31	0.7	35	55	33	60	80	8.3
11	ハッチ19	300	31	0.9	38	53	29	50	70	9.6
12	ハッチ20	300	31	0.3	14	54	26	85	95	1.3
13	ハッチ21	300	31	0.2	10	53	22	95	95	1.0
14	ハッチ12	430	18	0.3	17	55	35	95	98	2.0
15	ハッチ13	430	16	0.4	15	56	36	90	98	1.6
16	ハッチ15	430	16	0.3	20	60	40	85	95	2.9

焼成工程でクラック発生し測定不能

【0035】 ここで、ハニカムセラミックス構造体の平均細孔径、気孔率、隔壁表面に露出した細孔の総面積の、隔壁表面の総面積に対する割合（面積率）、パーミアビリティ、40～800℃間における熱膨張係数（CTE）、圧力損失、及び捕集効率は、下記のように測定した。

【0036】 平均細孔径及び気孔率は水銀圧入法により測定された細孔分布より求められる。気孔率は総細孔

容積より計算された。

【0037】 面積率：SEM観察により得られた隔壁表面の写真を画像解析処理装置を用いて解析することで、隔壁表面に露出した細孔の面積率を求めた。

CTE：石英を標準試料として、示差式測定法により測定された。

【0038】 パーミアビリティ：各ハニカムセラミックス構造体から隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなる

ように加工したものを試料とし、この試料をφ20mmのサンプルホルダーでガス漏れのないよう上下から挟み込んだ後、試料に特定のガス圧でガスを流入させた。この際、試料を通過したガスについて、以下に示す式に基づいてパーミアビリティを求めた。

【0039】

【数2】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^8$$

【0040】 「式中、Cは、パーミアビリティ（ μm^2 ）、Fは、ガス流速（ cm^3/s ）、Tは、試料厚み（cm）、Vは、ガス粘性（ $\text{dynes} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ）、Dは、試料直径（cm）、Pは、ガス圧力（PSI）をそれぞれ示す。また、式中に示す数値は、13.839（PSI）=1（atm）であり、68947.6（ dynes/cm^2 ）=1（PSI）である。」

【0041】 圧力損失：軽油ガスバーナーによりスートを発生させ、その下流側にDPFを装着してガス流量2.4Nm³/min、温度約150℃のスートを含む燃焼ガスをDPFに流し、DPFにスートを堆積させながらDPF前後の圧力差の経時変化から求めた。

【0042】 捕集効率：軽油ガスバーナーによりスートを発生させ、その下流側にDPFを装着し、ガス流量2.4Nm³/min、温度約150℃のスートを含む燃焼ガスをDPFに流し、DPFの上流側、下流側それぞれから一定比率で分流したガス中のスート重量の比率から、DPFの捕集効率を求めた。

【0043】（考察）図1は実施例1のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真、図2は実施例1のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示している。また、図3は比較例5のハニカムセラミックス構造体のリブ断面のSEM写真、図4は比較例5のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）のSEM写真を示している。図2及び図4の二つの写真において、白色に表れている（図面代用写真では黄色く表われている）のは隔壁表面に露出した気孔（表面気孔）である。表面気孔の面積率が高いと、初期圧損の低下につながる。

【0044】 図3及び図4は比較例5であるハニカム構造体の微構造を表わしている。図3及び図4の写真から、比較例5のリブ断面では、平均粒径75μmの粗いシリカ原料によって非常に大きな気孔がリブの中心付近に集まっていることが分かる。粗いタルク原料やシリカ原料を用いることにより、大きな気孔が形成されることが知られているが、ハニカムの押出成形の際に粗い原料がリブの中心付近に集まり、その結果、大きな気孔がリブの中心付近にしか生成しない。比較例5の膜面の写真において、隔壁表面に露出した細孔の総面積は20%に

すぎなかった。比較例5は圧力損失がそれほど高くはないが、大きな気孔の影響で捕集効率が80%と悪いものであった。

【0045】 図1及び図2に示す実施例1では、気孔率を高めるためにグラファイトとともに合成樹脂であるPETを造孔剤として使用している。その結果、気孔率は63%と高くなった。また、合成樹脂を用いるとハニカム構造体の気孔率が増加すると同時に、図1のリブ断面の上端面と下端面の様子から分かるように、表面気孔が増加する効果が確認された。図2の写真の画像解析を行うと、実施例1の表面気孔の面積率は45%と高く、その結果、表3に示すように、パーミアビリティが4.8μm²であり、初期圧力損失は65mmHgと非常に低いレベルで抑えられ、かつ、捕集効率も95%と高いレベルのものであった。

【0046】 従来、グラファイト代替の造孔剤としてはデンプンなどが用いられてきたが、多用すると、乾燥工程や焼成工程で「切れ」が発生する問題があった。図5は造孔剤としてデンプン（コーンスターチ）10重量%及びグラファイト20重量%を含んだ生地（比較例7：バッチ6-2）と合成樹脂（PET）10重量%及びグラファイト20重量%を含んだ生地（実施例7：バッチ12）の重量減少率（TG）と発熱量（DTA）の関係を示すグラフである。

【0047】 図5から、デンプンを造孔剤として用いると、デンプンが300℃～350℃付近で熱分解するために急激に発熱し（DTAの点線を参照）、その熱応力によって焼成工程で切れが発生する。しかし、造孔剤としてPET、PMMA、フェノール樹脂、架橋ポリスチレン等を用いると、その温度域での発熱量は低く抑えられ（DTA実線を参照）、焼成過程で切れが発生させることが極めて少なくなる利点があることが判明した。

【0048】 図6はスート（すす）付け時間と圧力損失の関係を示すグラフである。図6の実線は実施例1のハニカム構造体についての結果であり、図4の破線は比較例5のハニカム構造体についての結果である。

【0049】 スート付け条件としては、軽油ガスバーナーによって発生させたガス温度：約150℃のものをを用い、ガス流量：2.4Nm³/minとして、実施例1及び比較例5のハニカム構造体からなるDPFに流入させた。

【0050】 図6の結果から分かるように、気孔率が63%で面積率が45%と大きい実施例1のハニカム構造体では、所定時間を経過してもその圧力損失の上昇は大きくないが、一方、気孔率が50%で面積率が20%と小さい比較例5のハニカム構造体を用いた場合には、時間経過とともにその圧力損失の上昇が大きくなることがわかる。

【0051】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれ

ば、低い圧力損失と高い捕集効率を達成することができるハニカムセラミックス構造体とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 のハニカムセラミックス構造体のリップ断面の SEM 写真を示す。

【図 2】 実施例 1 のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）の SEM 写真を示す。

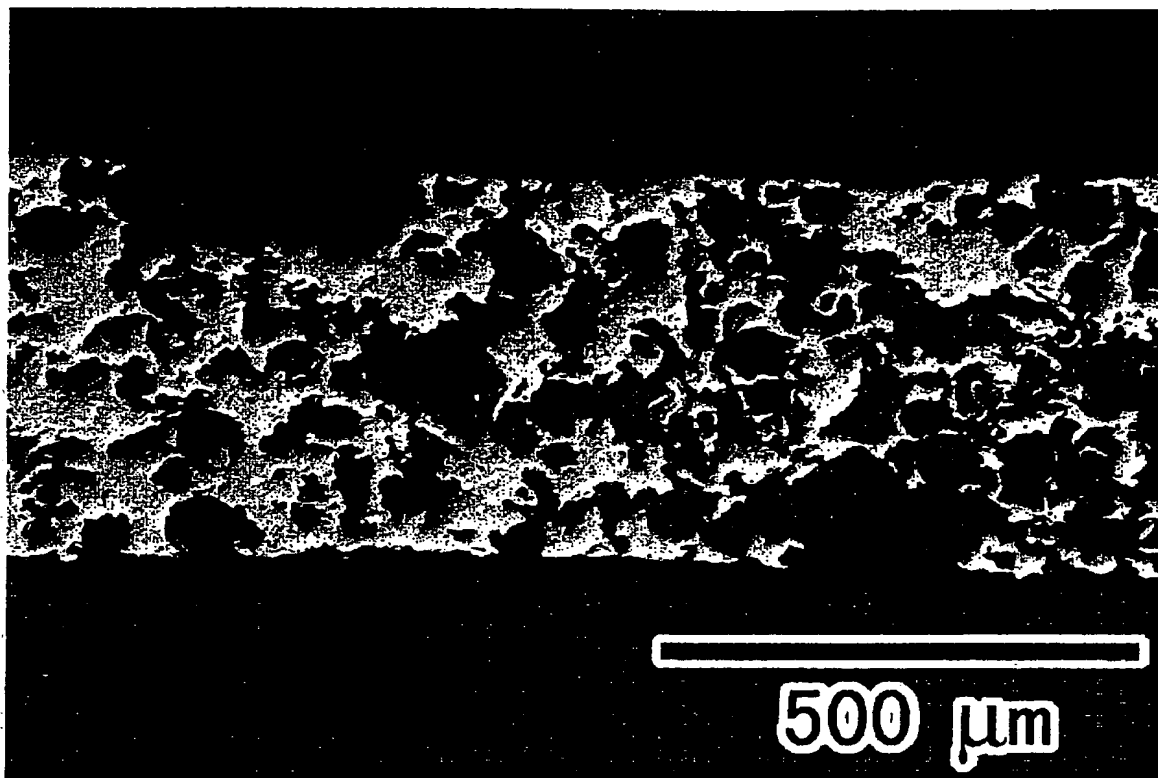
* 【図 3】 比較例 5 のハニカムセラミックス構造体のリップ断面の SEM 写真を示す。

【図 4】 比較例 5 のハニカムセラミックス構造体の隔壁表面（膜面）の SEM 写真を示す。

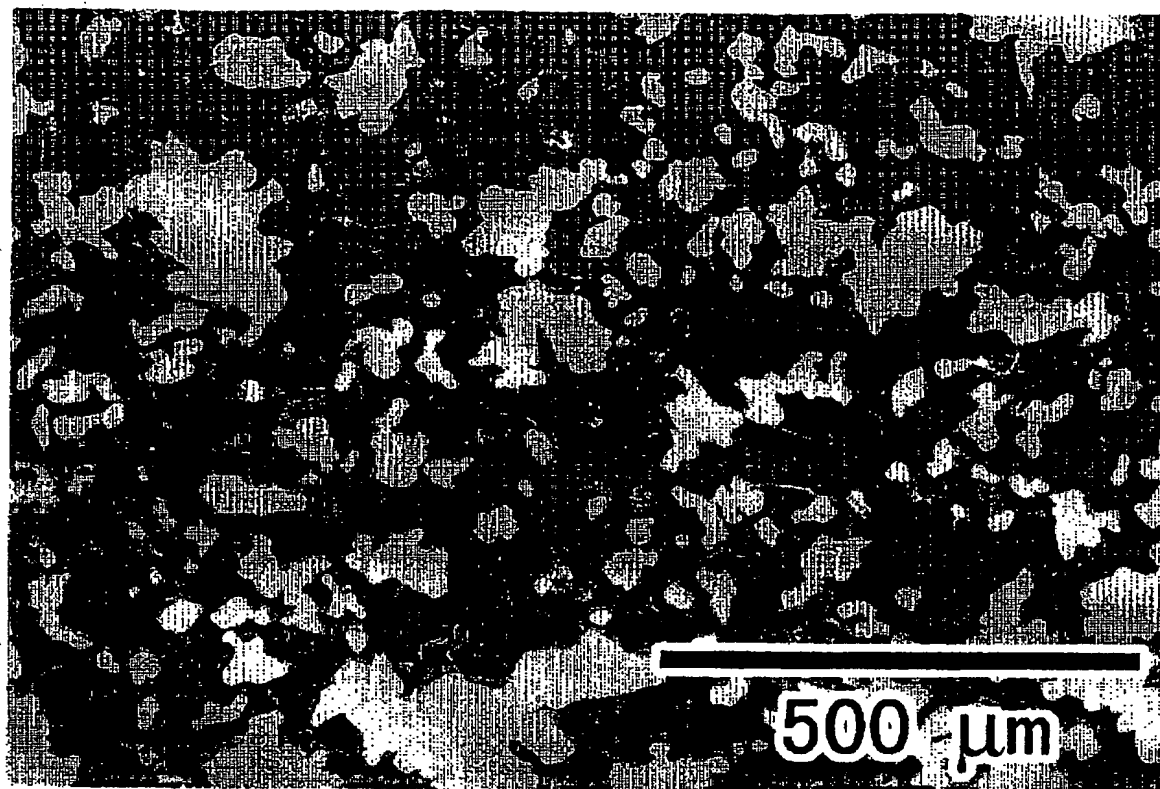
【図 5】 比較例 7 と実施例 7 の重量減少率（TG）と発熱量（DTA）の関係を示すグラフである。

【図 6】 スート付け時間と圧力損失の関係を示すグラフである。

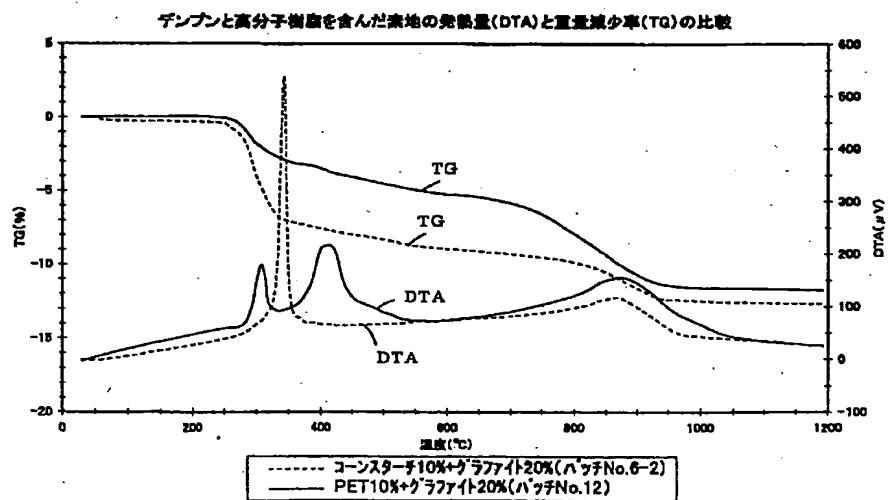
【図 1】



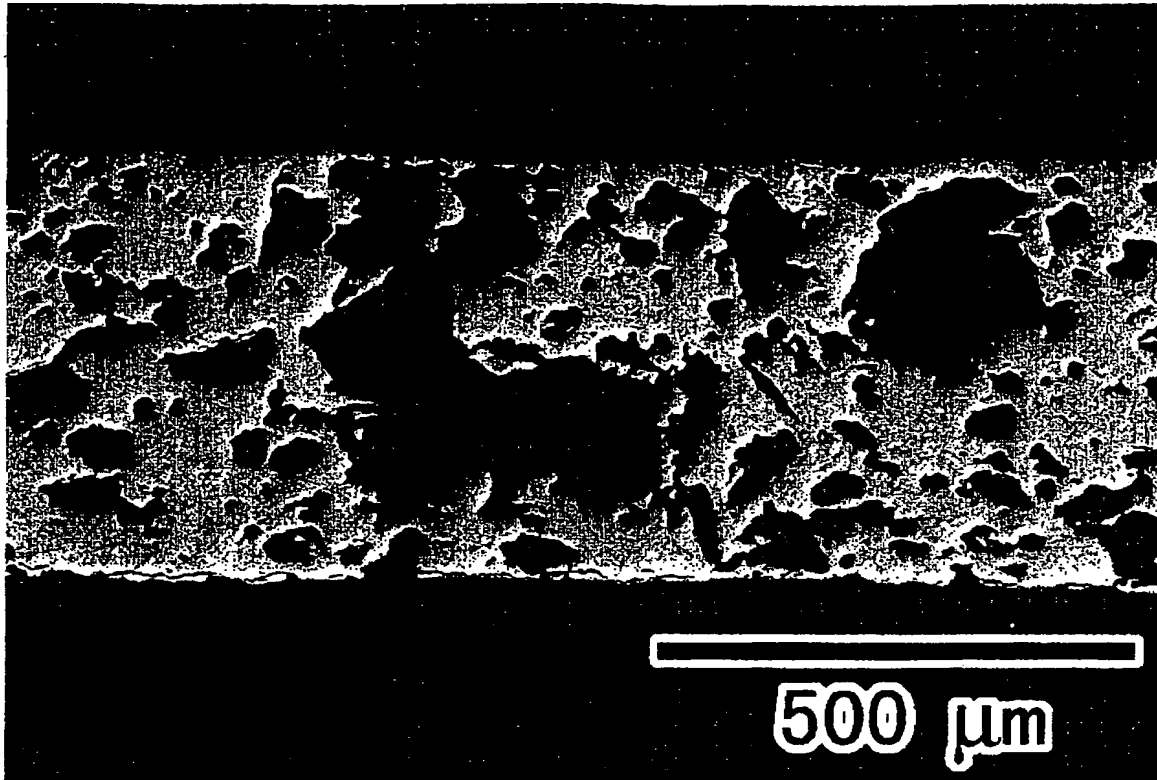
【図2】



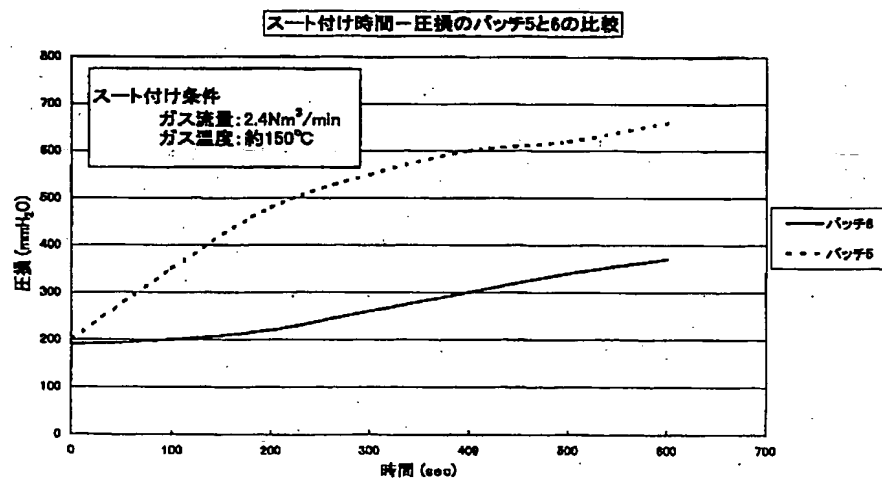
【図5】



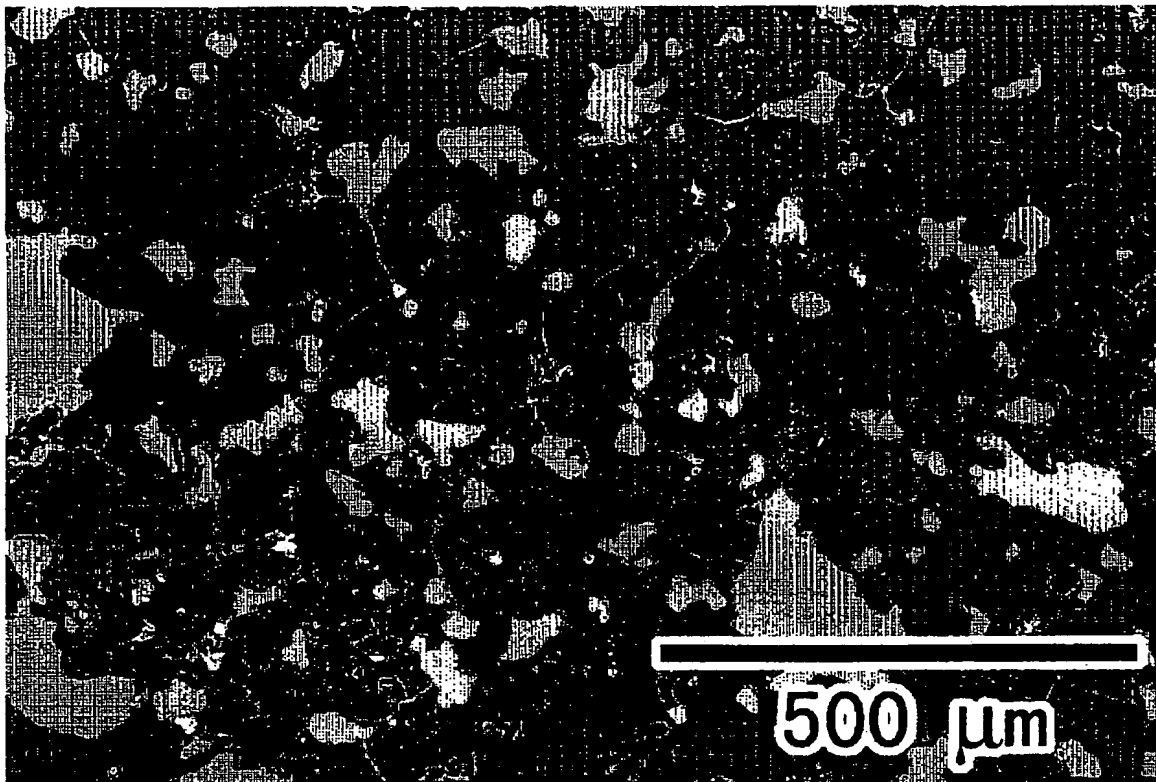
【図3】



【図6】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西 英明
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内
(72)発明者 末信 宏之
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA02 BA01
4D019 AA01 BA05 BB06 BC12 BD01
BD03 CA01 CB06
4G019 FA01 FA12
4G030 AA07 AA36 AA37 AA60 BA34
CA01 CA10 GA11 GA14 GA21
HA05 HA08
4G054 AA06 AB09 BD00 BD19